

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055480

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

---

(51)Int.Cl. G03G 9/08  
G03G 9/097  
G03G 9/09  
G03G 9/113  
G03G 15/01

---

(21)Application number : 2000-240179

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.2000

(72)Inventor : WATANABE KAZUTO  
TOSAKA HACHIRO

---

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a toner and a method for forming images by which image quality in the same level as the initial images can be obtained even after continuous copying and after the toner is left for a long time particularly in the method of single-component development.

SOLUTION: Inorganic fine particles having 100 nm primary average particle size subjected to deposition of silicone oil having  $\leq 50\%$  isolation rate and to heat treatment are used as the external additive for the toner. Also a chromium complex or salt of salicylic acid or a chromium complex or salt of alkylsalicylic acid is used as an electrification controlling agent.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-55480

(P2002-55480A)

(43) 公開日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト* (参考)
G 0 3 G	9/08	3 7 4	2 H 0 0 5
	9/097	15/01	J 2 H 0 3 0
	9/09	9/08	3 4 4
	9/113		3 6 1
	15/01	9/10	3 5 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-240179 (P2000-240179)

(22) 出願日 平成12年8月8日 (2000.8.8)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 渡辺 和人

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 登坂 八郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 特に一成分系現像方式において連続複写後並びに長時間放置後の複写においても初期画像と同等の画像品質が得られるトナー及び画像形成方法を得る。

【解決手段】 トナーの外添剤に一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子に遊離率50%以下のシリコーンオイルを付着させ加熱処理を行ったものを用いると共に帯電制御剤としてサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いたトナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる電子写真用トナーにおいて、該トナーに外添剤として一次平均粒径が 100 nm 以下の無機微粒子に遊離率 50% 以下のシリコンオイルを付着処理しながらまたは付着処理後に加熱処理を行ったものを混合し、かつ、前記荷電制御剤としてサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 請求項 1 記載の電子写真用トナーにおいて、外添剤と混合するトナーの体積平均粒径が 4 ~ 9  $\mu$  m で、かつ、体積平均粒径  $D_v$  と個数平均粒径  $D_n$  の比 ( $D_v/D_n$ ) が 1.5 以下であることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の電子写真用トナーにおいて、前記着色剤として DBP 吸油量が 80 ml / 100 g 以上のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 4】 請求項 1、2 または 3 記載の電子写真用トナーにおいて、前記着色剤として pH が 2 ~ 5 のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 記載のいずれかの電子写真用トナーとシリコンコートキャリアを混合したことを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項 6】 静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程を有する画像形成方法において、前記現像剤として請求項 1 ~ 4 記載のいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の画像形成方法において、前記現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、該薄層と前記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電潜像担持体上に形成された多色に分割された潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電潜像担持体上で現像し、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法において、前記現像剤として請求項 1 ~ 4 記載のいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷等における静電潜像を現像するためのトナー及びトナーを用いた画像形成方法、特に一成分現像方式に用いられてトナーの帯電性に経時的な変化が少なく、初期画像と同等の画像品質が得られるトナー及び画像形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電潜像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、静電潜像保持面上に形成される静電潜像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0003】 近年、オフィスにおける O A 化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成したグラフ等を含む原稿をプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料等として、多数枚複写する機会が増加している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像が多く、それに伴い画像品質に求められる市場の要求が変化しつつあり、また、高信頼性等の要求もさらに高まっている。

【0004】 従来、一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、装置が小型化できる等の利点があるが、経時画像品質の信頼性が十分とは言えず、特に長期間使用時の画像濃度低下、画像濃度不均一化などが問題となっていた。従来非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも 1 つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ、搬送されたトナーによって静電潜像担持体に形成された静電潜像を可視化する方法が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものを用いる場合にも当て嵌まることであり、また、特に一成分系現像剤を使用し、そのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。

【0005】 かかる要請から、トナー搬送部材上のトナー層厚を規制する手段（トナー層厚規制手段）にはいろいろな方法が提案されており、代表例としては、ドクターブレードを用い、このブレードをトナー搬送部材に対して置させ、これによりトナー搬送部材表面の搬送されるト

ナーを押圧部材（ドクターブレード）で押えつけてトナー層厚を制御するものである。

【0006】しかしながら従来においては上記のごときトナー層厚規制手段を持つ現像装置で画像を得ようとすると、初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、ボンツキが生じてくるという現象が生じ、特にカラー複写に応用し、トナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下してきて、初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となる欠点を有していた。また、特に黒色トナーは着色剤としてカーボンブラックを用いるため抵抗が低く、放置後の帯電量低下が大きく、朝一番の出力画像において地肌汚れが発生しやすいという問題があった。

【0007】一般に電子写真用現像剤に用いられるトナーとしては、静電潜像やプロセスに応じて正帯電トナーと負帯電トナーとが有り、正帯電性を付与するトナーへの添加剤として、ニグロシン系染料、4級アンモニウム塩等の荷電制御剤や、キャリアに所定の帯電能力を付与するためのアクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などのコーティング剤等が知られている。一方、負帯電性を付与するものとしては、含金属アゾ染料等の荷電制御剤や無機粉末、有機粉末及び、キャリアのコーティング剤等が知られている。

【0008】そして、トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用する方法が提案されており、外添剤と呼ばれている。また必要に応じて該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。

【0009】前記無機粉末としては、例えば、二酸化ケイ素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化スズ等が知られている。特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル等の有機ケイ素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0010】これらのうち十分な疎水性を示し、かつ、トナーに含有された時にその低表面エネルギーから該トナーが優れた転写性を示す疎水化処理剤としては、シリコンオイルが好ましい。特公平7-3600号公報や特許第2568244号公報にはシリコンオイルで処理されたシリカの疎水化度が規定されている。また特開平7-271087号公報や特開平8-29598号公報にはシリコンオイル添加量や添加剤中の炭素含有率が規定されている。外添剤の母剤である無機微粒子を疎水化処理し、高湿度下における現像剤の帯電性の安定性

を確保するためには先に挙げた公報におけるシリコンオイル含有量や疎水化度で満足できた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、シリコンオイルの重要な特異性である低表面エネルギーを利用して現像剤と接触する部材、例えば 接触帯電装置、現像剤担持体（スリーブ）やドクターブレード、キャリア、静電潜像担持体（感光体）、中間転写体などへの付着性を下げるための積極的な試みは行われていなかった。特に、感光体への現像剤の付着力が強いことによる地肌汚れや画像における文字部やライン部、ドット部のエッジ部や中央部における転写後のぬけ（現像剤の転写されない部分）はシリコンオイルの添加量や疎水化度を調節するだけでは改良できなかった。さらに凹凸の激しい転写部材への転写時における凹部へ転写できないことによる白抜けも同様に改良できていなかった。特開平11-212299号公報にはシリコンオイルを液体成分として特定量含有させた無機微粒子が開示されている。しかし、このような量の定義（後述）では上述の特性を満足することはできず、また無機微粒子にどのように処理されて付着されたシリコンオイルが有効であるかは言及されていなかった。

【0012】本発明は上記問題点を鑑みてなされたもので、経時にわたって安定した画像品質が得られる電子写真用現像剤を提供することを目的とする。特に、トナー搬送部材上にトナーの薄層を形成させ現像を行う一成分現像方式において、連続複写後も、放置後の複写においてもトナーの帯電性が変化がなく、初期画像と同等の画像品質の得られる電子写真用トナーを提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定粒径以下の無機微粒子をシリコンオイルで表面処理されたもののうちで、特定のシリコンオイル遊離率の無機微粒子をトナーの外添剤として用い、かつ、特定の荷電制御剤を用いた電子写真トナーによると、高品位な画像、特に長期間、多数枚繰り返し使用しても適正な画像濃度を維持し、かつ地肌汚れが極めて少ない現像剤及び画像形成方法を提供できることを見出し本発明に至った。すなわち、本発明によれば、第一に、少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる電子写真用トナーにおいて、該トナーに外添剤として一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子に遊離率50%以下のシリコンオイルを付着処理しながらまたは付着処理後に加熱処理を行ったものを混合し、かつ、前記荷電制御剤としてサリチル酸のグロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。

【0014】上記遊離シリコンオイルによる作用効果

は以下の通りと推定される。適度に外添剤から遊離できるシリコンオイルが存在すると、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材、感光体等に極微量常に遊離シリコンオイルが供給されつづけ、またその表面エネルギーが低いために極めて短時間でトナー層厚規制部材、トナー搬送部材、感光体表面に広がり、各部材の摩擦係数を下げ、削れや摩耗を防止することができる。また、画像における地肌汚れの原因となる現像剤や紙などの転写媒体に含まれる汚染物質や逆帯電、低帯電物質の付着が抑制される。さらに、遊離したシリコンオイルは同種シリコンオイルで処理された外添剤で囲まれているトナー間の付着力を上げ、逆に感光体との付着力を下げるることができる。

【0015】しかしながら、遊離シリコンオイルの副作用として、遊離シリコンオイルが多すぎると、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材へ移行するシリコンオイル量が多く、トナー層厚規制部材、トナー搬送部材表面の収支バランスに適正を欠き、十分な層厚の薄層が形成できず、経時における現像能力低下、言い換えると画像濃度低下をもたらす。また、遊離シリコンオイルが多すぎると、トナー同士の凝集性が大きすぎるために現像時にトナー粒子単独で移動しないため、高精細な画像を表現できなかったり適正な画像濃度が実現できないといった問題が生ずる。従ってシリコンオイルの遊離量にはおのずと適正範囲が存在する。よって、遊離シリコンオイル量はある範囲で高いことが望まれるが、経時における現像剤の帯電量低下は、遊離シリコンオイルの副作用を増長するため、現像剤としては経時の帯電量変化の少ないものが望ましく、より具体的には、荷電制御剤の分散が均一で、十分な帯電能力を経時にわたって有し、現像選択性が少なく、経時変化が少ないことが必要である。本発明によれば、そのような荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、遊離シリコンオイル量のある範囲で高い範囲で用いることが可能となり、前述の効果をもち得る。

【0016】より具体的に述べると、外添剤が、一次平均粒径が100nm以下の無機微粒子にシリコンオイルを付着処理しながら、または付着処理の後に加熱処理を行うことにより作製され、該シリコンオイルの遊離率が50%以下であり、荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、前述の効果が得られる。

【0017】上記本発明で規定するシリコンオイルの遊離率とは無機微粒子に処理されているシリコンオイル総量に占める遊離シリコンオイルの割合（重量百分率）を意味する。従って無機微粒子単位重量当たりの遊離シリコンオイル量が等しくても、無機微粒子の粒子径や表面積により遊離率は異なる。遊離率が少ないとそ

の効果は発揮できないし、また多すぎてもバルクのシリコンオイルによる悪影響が強く現れるため、単純にバルクのシリコンオイル液体成分量を指定するよりもどのような無機微粒子に対してもその品質と対応可能という点で普遍性がある。

【0018】第二に、上記第一に記載した電子写真用トナーにおいて、外添剤と混合するトナーの体積平均粒径が4~9 $\mu$ mで、かつ、体積平均粒径 $D_v$ と個数平均粒径 $D_n$ の比（ $D_v/D_n$ ）が1.5以下であることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。上記トナーの体積平均粒径が4~9 $\mu$ mで、かつ、体積平均粒径 $D_v$ と個数平均粒径 $D_n$ の比、 $D_v/D_n$ が1.5以下であることにより初期画像品質との差異が少なくなる。

【0019】第三に、上記第一または第二に記載した電子写真用トナーにおいて、上記着色剤としてDBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。上記トナーの着色剤が黒色トナーの場合、着色剤として、DBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いることより、経時の画像劣化が少ない。これは、カーボンブラックの分散が均一であるため、現像選択性が防止されたものと考えられる。

【0020】第四に、上記第一、第二または第三に記載した電子写真用トナーにおいて、上記着色剤としてpHが2~5のカーボンブラックを用いることを特徴とする電子写真用トナーが提供される。また、さらに、黒色トナー用着色剤として、pHが2~5のカーボンブラックを用いることにより、放置後のQ/M低下が少なく、字汚れが良好となる。

【0021】第五に、上記第一~第四に記載したいずれかの電子写真用トナーとシリコンコートキャリアを混合したことを特徴とする二成分系現像剤が提供される。上記本発明のトナーは二成分系現像剤に用いても、同様の効果を示す。本発明のトナーを二成分系現像剤として用いる場合、キャリアとしては、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。

【0022】第六に、静電潜像担持体上に静電潜像を形成する静電潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程を有する画像形成方法において、現像剤として、上記第一~第四に記載したいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0023】第七に、上記第六に記載した画像形成方法において、上記現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、該薄層と上記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像することを特徴とする画像形成方法が提供される。

【0024】第八に、現像ロール及び該現像ロール上に

供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、静電潜像担持体上に形成された多色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により、それぞれの色に対応した複数の静電潜像担持体上に現像し、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法において、上記現像剤として上記第一〜第四に記載したいずれかの電子写真用トナーを一成分系現像剤として用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法が提供される。

#### 【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

（シリコンオイル）本発明に用いるシリコンオイルとしては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルコール変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エポキシ・ポリエーテル変性シリコンオイル、フェノール変性シリコンオイル、カルボキシル変性シリコンオイル、メルカプト変性シリコンオイル、アクリル、メタクリル変性シリコンオイル、 $\alpha$ メチルスチレン変性シリコンオイル等が使用できる。

【0026】（無機微粒子）本発明に用いる無機微粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。その中でも特にシリカと二酸化チタンが好ましい。添加量はトナーに対し0.1から5重量%、好ましくは0.3から3重量%を用いることができる。

【0027】本発明に好ましく用いられるものとしては、日本アエロジル社製、MOX80（平均粒子径、約30nm）、OX50（平均粒子径、約40nm）及びTT600（平均粒子径、約40nm）、出光興産社製、IT-PB（平均粒子径、約40nm）及びIT-PC（平均粒子径、約60nm）、富士チタン工業社製、TAF110A（平均粒子径、約40～50nm）及びTAF510（平均粒子径、約40～50nm）等が都合よく使用できる。これらの無機微粒子は、電子写真用トナーとして用いる際には、単独で用いても2種以上混合して用いても良い。

【0028】（無機微粒子粒子径）シリコンオイルで

処理された無機微粒子の一次粒子の平均粒径は、100nm以下、好ましくは70nm以下である。この範囲より大きいと、無機微粒子の表面積が少なくなり、担持できるシリコンオイルの全体量も少量になり、遊離率を本発明の範囲に設定してもその効果は発揮しにくい。また、ここでの平均粒径は、数平均の粒子径である。本発明に使用される無機微粒子の粒子径は、動的光散乱を利用する粒径分布測定装置、例えば大塚電子社製のDLS-700やコールターエレクトロニクス社製のコールターN4により測定可能である、しかしシリコンオイル処理後の粒子の二次凝集を解離することは困難であるため、走査型電子顕微鏡もしくは透過型電子顕微鏡により得られる写真より直接粒径を求めることが好ましい。この場合少なくとも100個以上の無機微粒子を観察しその長径の平均値を求める。

【0029】（シリコンオイル処理方法）あらかじめ数百℃のオープンで充分脱水乾燥した無機微粒子とシリコンオイルを均一に接触させ、無機微粒子表面に付着させる。付着させるには無機微粒子粉体とシリコンオイルを回転羽根等の混合機により充分粉体のまま混合させたり、シリコンオイルが希釈できる比較的低沸点の溶剤によりシリコンオイルを溶解させ、無機微粒子粉体を液中に含浸させ溶剤を除去乾燥させる方法により作製できる。シリコンオイルの粘度が高い場合には液中で処理するのが好ましい。

【0030】その後シリコンオイルが付着した無機粉体を100℃から数百℃のオープン中で熱処理を施すことにより、無機粉体表面の水酸基を用いて金属とシリコンオイルとのシロキサン結合を形成させたり、シリコンオイル自身をさらに高分子化、架橋することができ。あらかじめシリコンオイル中に酸やアルカリ、金属塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート等の触媒を含ませて反応を促進させても良い。また無機微粒子はシリコンオイル処理の前にあらかじめシランカップリング剤等の疎水化剤による処理を行っていても良い。あらかじめ疎水化されている無機粉体の方がシリコンオイルの吸着量は多くなる。この熱処理により遊離シリコンオイル量がほぼ決定されるが、本発明における遊離していないシリコンオイルとは必ずしも無機微粒子表面と化学結合している必要はなく、微粒子表面の細孔等に物理吸着しているものも含まれる。より詳しくは接触して簡単に無機微粒子から脱離する成分のことであり、後に述べる測定法により定義される。

【0031】（シリコンオイル遊離率の測定）シリコンオイル遊離率の測定は、以下の定量方法によって測定することができる。

#### 1. 遊離シリコンオイルの抽出

試料をクロロホルムに浸漬、攪拌、放置する。遠心分離により上澄み液を除去した後の固形分に、新たにクロロ

ホルムを加え、攪拌、放置する。この操作を繰り返し、遊離シリコンオイルを取り除く。

## 2. 炭素量の定量

炭素量の定量は、CHN元素分析装置（CHNコーダー MT-5型（ヤナコ社製））により測定した。

## 3. シリコンオイル遊離率の測定

シリコンオイル遊離率は、下記の式により求めた。

$$\text{シリコンオイル遊離率} = (C_0 - C_1) / C_0 \times 100 (\%)$$

$C_0$  : 抽出操作前の試料中炭素量

$C_1$  : 抽出操作後の試料中炭素量

【0032】（トナー粒径測定）コールターマルチサイザーを用いて行った。即ち、測定装置としてはコールターマルチサイザー II e 型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びパーソナルコンピュータを接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製した。測定法としては、前記電解水溶液 100~150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1~5 ml 加え、更に測定試料を 2~20 mg 加え、超音波分散器で約 1~3 分の分散処理を行った。さらに、別のビーカーに電解水溶液 100~200 ml を入れ、その中に前記サンプル分散液を所定の濃度になるように加え、前記コールターマルチサイザー II e 型により 100  $\mu$ m アパーチャーを用い、50,000 個の粒子の平均を測定することにより行った。

【0033】（その他の無機微粒子）本発明においては、上記外添剤とともに、表面処理を施さない公知の無機微粒子及び／またはシリコンオイル以外の疎水化処理剤により表面処理された公知の無機微粒子を 1 種類以上併せて使用しても良い。疎水化処理剤としては例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。併用する無機微粒子はシリコンオイルによって処理された無機微粒子よりも平均粒子径が小さいものが用いられる。この小さな無機微粒子によってトナー表面の被覆率が上がり適切な流動性を現像剤に与えることができ、現像時における潜像に対する忠実再現性や現像量を確保することができる。また現像剤保存時のトナーの凝集、固化を防止することができる。添加量はトナーに対し 0.01 から 5 重量%、好ましくは 0.1 から 2 重量%を用いることができる。

【0034】（樹脂微粒子）本発明においては、上記外添剤とともに、樹脂微粒子を用いても良い。例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコン、ベンゾグアナミン、ナイ

ロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。このような樹脂微粒子と併用することによって現像剤の帯電性が強化でき、逆帯電のトナー粒子を減少させ、地肌汚れを低減することができる。添加量はトナーに対し 0.01 から 5 重量%、好ましくは 0.1 から 2 重量%を用いることができる。

【0035】（トナーの構成材料）本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤及び荷電制御剤とからなる体積平均粒径 15  $\mu$ m 以下の電子写真用トナーに、上記外添剤が混合されていることを特徴とするものである。ここで、本発明に用いられる現像剤は製法や材料に関しては公知のものが全て可能である。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0036】着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、G、R）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、パラレッド、ファ

イセーレッド、パラクロロオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、ペルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

【0037】荷電制御剤としては、本発明においては上述のごとく経時的な帯電能力の観点からサリチル酸のクロム錯体もしくは塩またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩が使用される。使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定され、一義的に限定されるものではないが、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、2~5重量部の範囲がよい。10重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、その効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。

【0038】製造される現像剤に離型性を持たせるために、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40~120℃のものであり、特に50~110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときに

は耐オフセット性、耐久性が低下する場合があるなお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法(DSC)によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば(10℃/min)で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0039】本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコーンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70~150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120~150℃のポリオレフィンが好ましい。

【0040】感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることもできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

【0041】(トナーの製造方法)本発明のトナーの製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。ここで言う製品となる粒子以外の粉末(副製品)とは溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品1に対しその他原材料99から副製品50に対し、その他原材料50の重量比率で混合するのが好ましい。少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤、顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケ



イ社製 2 軸押出機、池貝鉄工所社製 PCM 型 2 軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。この熔融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、熔融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。以上の熔融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際 ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。この粉砕工程が終了した後、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が 5 ~ 20  $\mu$ m の現像剤を製造する。

【0042】また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中または漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。使用できる混合設備の例としては、V 型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0043】また、本発明のトナーを 2 成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 100 重量部に対してトナー 1 ~ 10 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 20 ~ 200  $\mu$ m 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、

フッ化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、フッ化ビニリデンとフッ化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンと非フッ化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー等が使用できるが、現像剤寿命の観点からシリコン樹脂が優れている。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1  $\mu$ m 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1  $\mu$ m よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【0044】（フルカラー画像現像方法）また、本発明のトナーによれば、導電性ブラシを用いた非磁性一成分現像方式において、特定の円形度を持つフルカラー用トナーを用いて多数回の現像を順次行い、転写媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスにおいて特にハーフトーンの均一再現性にその効果を有効に利用できる。本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置によって、導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。また本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

【0045】本発明のトナーは、従来より公知であるコロトロン転写装置を備えた電子写真現像装置を用いてもその転写性は改善できるが、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させトナー像を転写材に静電転写する電子写真現像装置に用いた場合、その効果はとりわけ有効なものとなる。

【0046】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下の例において、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

【0047】（外添剤処理の製造例）300 c s のポリジメチルシロキサン（信越化学社製）を所定量トルエン

中に攪拌しながら超音波照射することによって分散した。凝集物がないことを目視で確認した後に、ロータリーエバポレーターを用いてトルエンを溜去した。得られた固形物を減圧乾燥機にて設定温度50℃で恒量になるまで乾燥した。その後加熱処理をする場合は電気炉にて窒素気流下、所定温度で2時間の処理を行った。得ら

\* 表1

処理後の 外添剤名称	母体外添剤名称	処理 シリコンオイル量 (重量部)	熱処理 温度 (℃)	シリコンオイル 遊離率 (%)
外添剤 A	シリカ OX-50 (日本アエゾ社製) 一次粒子径 40nm	2.0	熱処理なし	65
外添剤 B	同上	1.5	熱処理なし	42
外添剤 C	同上	2.0	100	45
外添剤 D	同上	1.5	200	30
外添剤 E	同上	1.5	250	18
外添剤 F	同上	1.5	300	7
外添剤 G	酸化チタン TAF110A (富士チタン工業社製) 一次粒子径 50nm	1.5	200	26
外添剤 H	アルミナ Al oxide-C (日本アエゾ社製) 一次粒子径 13nm	1.5	200	24

\* れた粉体はジェットミルにより解砕し、バグフィルターで捕集した。この様にして得られた各種処理外添剤を表1に示す。

【0048】

【表1】

【0049】

(トナー製造例)

(黒色着色粒子の調製)

水 1200部

フタロシアニングリーン含水ケーキ (固形分30%) 200部

カーボンブラック (デクサ社製 Printex 35、

(DBP吸油量=42ml/100mg、pH=9.5) 540部

以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエ ※を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延  
ステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、Mn ; 450 30 冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得  
00、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 1200部 た。  
を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部※

ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、

Mn ; 45000、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 100部

上記マスターバッチ 5部

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体 2部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混 ★工業社製DS分級機) を行い、径個数平均径4.0μ  
練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによ m、体積平均径6.5μm (Dv/Dn=1.6) の黒  
る衝突板方式の粉碎機 (日本ニューマチック工業社製I 色の着色粒子を得た。

式ミル) と旋回流による風力分級 (日本ニューマチック★40 【0050】

(イエロー色着色粒子の調製)

水 600部

Pigment Yellow 17 含水ケーキ

(固形分50%) 1200部

をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステ 加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷  
ル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、Mn ; 4500 却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2パス  
0、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 1200部を し、マスターバッチ顔料を得た。

を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を

ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 25、

Mn ; 45000、Mw/Mn ; 4.0、Tg ; 60℃) 100部

17

上記マスターバッチ

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径4. \*

(マゼンタ色着色粒子の調製)

水

Pigment Red 57 含水ケーキ

(固形分50%)

以上をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃) 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部※

ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、

Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い個数平均径4. 1★20

(シアン色着色粒子の調製)

水

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ

(固形分50%)

をフラッシュャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃) 1200部を加え、150℃で30分混練後、キシレン1000部を☆

ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、

Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径4. 3μm、体積平均径6. 9μm(Dv/Dn=1. 6)のシアン色の着色粒子を得た。

【0053】(外添剤との混合と得られたトナーの評価) 上記により得られた4色の着色粒子100重量部と外添剤製造例で得られた外添剤1. 0重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き100μmのメッシュを通過させることにより粗大粒子や凝集物を取り除くことにより電子写真用トナーを得た。表2にその組み合わせと得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。二成分系現像剤で画像評価する場合は、シリコン樹脂により0. 3μmの平均厚さでコーティングされた平均粒径50μmのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作製した。

18

5部

2部

\*1μm、体積平均径6. 6μm(Dv/Dn=1. 6)のイエロー色の着色粒子を得た。

【0051】

600部

1200部

10※を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、

Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

★μm、体積平均径6. 8μm(Dv/Dn=1. 7)マゼンタ色の着色粒子を得た。

【0052】

600部

1200部

☆加え、さらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2パスしマスターバッチ顔料を得た。

ポリエステル樹脂(酸価; 3、水酸基価; 25、

Mn; 45000、Mw/Mn; 4.0、Tg; 60℃)

上記マスターバッチ

1, 3-ジエターシャリーブチルサリチル酸クロム錯体

【0054】(トナー評価機) 得られたトナーは、4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を有し1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター(リコー社製イプシオ5000、評価機Aとする)、4色用の非磁性一成分系の現像部と4色用の感光体を有し、転写紙等に順次転写するタンデム方式のフルカラーLEDプリンター(富士通社製GL8300、評価機Bとする)と2成分系現像剤を有する4色の現像部によって1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙等に4色のトナーを一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機(リコー社製イメージオカラー2800、評価機Cとする)と、フルカラーレーザープリンター(リコー社製イプシオ5000)を改造した非接触ACバイアス現像実験機(評価機Dとする)により評価した。評価機AとBの現像部は弾性体からなる現像ローラーと層厚規制のステンレスプレートからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載してい

る。また、4種のすべての評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0055】(評価項目) いずれの項目も10%画像面積の画像チャートを10000枚まで連続でランニングした後、以下に述べる評価を行った。

#### 1) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite (X-Rite社製)により測定。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

#### 2) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター (X-Rite社製)により測定。

#### 3) ベタ均一性

直径30mmのベタ画像を段階見本と比較した。ランク1が最低、ランク5が最高である。

#### 4) ハーフトーン再現性

1ドット(フルドット)書き込みと1ドットの空白からなる連続したハーフトーン画像を比較的ラフな表面を有する普通紙(ゼロック社製X4024ペーパー)に4色重ねて出力させ、ドットの再現度合いを段階見本と比較した。ランク1が最低、ランク5が最高である。さらに、その状態にて、24時間放置し、同様の評価を行った。

#### 【0056】実施例1

上記により得られた4色のトナーと外添剤Cをそれぞれ混合し、評価機Aにより10000枚連続ランニング後及び24時間放置後について上記評価項目の評価を行った。各実施例及び比較例のトナーのトナー内容と評価機を表2-1～表2-2に、評価結果を表2-3～表2-4に示す(以下同じ)。

#### 【0057】比較例1

実施例1における荷電制御剤を1,3-ジエターシャリブチルサリチル酸亜鉛塩に変えた以外は実施例1と同様に行った。

#### 【0058】実施例2～7

上記により得られた黒色トナーと外添剤C、D、E、F、G、Hをそれぞれ混合して、順次実施例2、3、4、5、6、7とし、10000枚連続ランニング後及び24時間放置後について上記評価項目の評価を行っ

た。

#### 【0059】比較例2, 3

外添剤をA、Bに変えた以外は、実施例2と同様に行った。

#### 【0060】実施例8

トナー粒径を変え、外添剤をDとした以外は実施例1と同様に行った。

#### 【0061】実施例9

着色剤をデグサ社製Printex L (DBP吸油量=116ml/100mg、pH=9.5)に変えた以外は実施例3と同様に行った。

#### 【0062】実施例10

着色剤をデグサ社製Special Black 100 (DBP吸油量=93ml/100mg、pH=3)に変えた以外は実施例3と同様に行った。

#### 【0063】実施例11

評価機をBに変えた以外は実施例8と同様に行った。

#### 【0064】実施例12

二成分現像剤とし、かつ、評価機をCに変えた以外は実施例8と同様に行った。

#### 【0065】実施例13

評価機をDに変えた以外は実施例8と同様に行った。

#### 【0066】

#### 【表2】

表2-1

		Dv	Dn	Dv/Dn	外添剤	評価機
実施例1	黒	6.5	4.0	1.6	C	A
	Y	6.6	4.1	1.6	〃	A
	M	6.8	4.1	1.7	〃	A
	C	6.9	4.3	1.6	〃	A
比較例1	黒	6.5	4.1	1.6	C	A
	Y	6.4	4.1	1.6	〃	A
	M	6.6	4.2	1.6	〃	A
	C	6.6	4.2	1.6	〃	A
実施例2	黒	—	—	—	C	A
実施例3	黒	—	—	—	D	A
実施例4	黒	—	—	—	E	A
実施例5	黒	—	—	—	F	A
実施例6	黒	—	—	—	G	A
実施例7	黒	—	—	—	H	A
比較例2	黒	—	—	—	A	A
比較例3	黒	—	—	—	B	A

#### 【0067】

#### 【表3】

表2-2

		Dv	Dn	Dv/Dn	外添剤	評価機
実施例8	黒	6.5	4.8	1.4	D	A
	Y	6.8	4.6	1.5	D	A
	M	6.3	4.3	1.5	D	A
	C	6.3	4.6	1.4	D	A
実施例9	黒	6.5	4.8	1.4	D	A
実施例10	Y	6.8	4.6	1.5	D	A
実施例11	実施例8と同様					B
						B
						B
						B
実施例12	実施例8と同様（ただし、二成分系）					C
						C
						C
						C
実施例13	実施例8と同様					D
						D
						D
						D

【0068】

【表4】

表2-3

	1万枚				24時間放置後			
	画像濃度	地汚れ	ヘタ均一性	ヘフトン	画像濃度	地汚れ	ヘタ均一性	ヘフトン
実施例1	1.86	0.02	5	4.5	1.75	0.03	4	4.5
	1.88	0.01	5	5	1.8	0.02	4.5	4.5
	1.86	0.01	5	5	1.86	0.02	4.5	4.5
	1.87	0.01	5	5	1.68	0.02	4.5	4.5
比較例1	1.60	0.05	4	3	1.45	0.10	2.5	3
	1.70	0.04	4	3.5	1.56	0.08	3	3.5
	1.72	0.04	4	3.5	1.54	0.08	3	3.5
	1.73	0.04	4	3.5	1.61	0.08	3	3.5
実施例2	1.89	0.02	5	5	1.69	0.03	4	4.5
実施例3	1.87	0.02	5	5	1.71	0.03	4	4.5
実施例4	1.88	0.02	5	5	1.69	0.03	4	4.5
実施例5	1.86	0.02	5	5	1.75	0.03	4	4.5
実施例6	1.89	0.02	5	5	1.74	0.03	4	4.5
実施例7	1.87	0.02	5	5	1.79	0.03	4	4.5
比較例2	1.20	0.03	2	3	0.99	0.06	1	2
比較例3	1.56	0.03	3	3	1.32	0.06	2	2

【0069】

【表5】

表2-4

	1万枚				24時間放置後			
	画像濃度	地汚れ	ヘタ均一性	ヘフトン	画像濃度	地汚れ	ヘタ均一性	ヘフトン
実施例8	1.99	0.01	5	5	1.85	0.02	4	4
	1.98	0.01	5	5	1.86	0.02	4	4.5
	1.97	0.01	5	5	1.79	0.02	4	4.5
	1.99	0.01	5	5	1.79	0.02	4	4.5
実施例9	2.00	0.01	5	5	1.89	0.01	5	5
実施例10	2.10	0.01	5	5	2.00	0.01	5	5
実施例11	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.95	0.01	5	5	1.87	0.01	5	5
	1.96	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
実施例12	1.88	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
	1.88	0.01	5	5	1.76	0.01	5	5
	1.89	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
	1.87	0.01	5	5	1.79	0.01	5	5
実施例13	1.96	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.98	0.01	5	5	1.88	0.01	5	5
	1.99	0.01	5	5	1.86	0.01	5	5
	1.97	0.01	5	5	1.87	0.01	5	5

## 【0070】

【発明の効果】以上のように、請求項1の電子写真用トナーによれば、外添剤から遊離できるシリコンオイルの作用により、部材の削れや摩耗が防止され、また、画像における地肌汚れの原因となる汚染物質等の付着が抑制され、一方、荷電制御剤として、サリチル酸のクロム錯体もしくは塩、またはアルキルサリチル酸のクロム錯体もしくは塩を用いることにより、該遊離シリコンオイルが過剰である場合に生じる経時における画像濃度低下や帯電量低下などの副作用を抑制することができ、長期間、多数枚繰り返し使用しても、また放置後の複写においても適正な画像濃度を維持し、かつ、地肌汚れが極めて少ない高品位な画像を得ることができる。

【0071】請求項2の発明は、上記トナーの体積平均粒径が4～9 $\mu$ mで、かつ、体積平均径D<sub>v</sub>と個数平均径D<sub>n</sub>との比が1.5以下とするもので、これによれば経時画像品質の劣化をさらに少なくすることができる。

【0072】請求項3の発明は、上記トナーの着色剤としてDBP吸油量が80ml/100g以上のカーボンブラックを用いるもので、これによればカーボンブラックの分散が均一であるため、黒色トナーの経時画像品質の劣化をさらに少なくすることができる。

【0073】請求項4の発明は、上記トナーの着色剤としてpHが2～5のカーボンブラックを用いるもので、これによれば、黒色トナーの放置後の画像濃度低下をさ

らに少なくすることができる。

【0074】請求項5の発明は、上記いずれかのトナーとシリコンコートキャリアを混合した二成分系現像剤であり、上記トナーを二成分現像剤に用いても、同様の効果を示す。また、キャリアとしては、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。

【0075】請求項6の発明は、静電潜像担持体上の静電潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程を有する画像形成方法のトナーとして、上記いずれかのトナーを用いるもので、この方法によれば上述した効果を有効に発現できる画像形成方法を得ることができる。

【0076】請求項7の発明は、請求項6の画像形成方法における現像工程が現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成するものであって、この薄層と上記潜像担持体上の潜像と接触または非接触で現像する画像形成方法であり、この方法によっても上述した効果を有効に発現できる画像形成方法を得ることができる。ことに薄層を形成するトナー層厚規制部材の削れや摩耗を防止することができるなど著しい効果が得られる。

【0077】請求項8の発明は、静電潜像担持体表面に転写材を介し転写手段を当接させ該トナー像を該転写材に順次静電転写するフルカラー画像形成方法であり、この方法に用いた場合は、トナー像の転写性などとりわけ有効な効果を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AA21 BA06 CA12  
CA25 CB07 CB13 CB18 DA01  
EA05 EA10  
2H030 AB02 AD01